

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-074405**

(43)Date of publication of application : **09.03.1992**

(51)Int.Cl.

H01G 9/00

(21)Application number : **02-187210**

(71)Applicant : **ASAHI GLASS CO LTD
ELNA CO LTD**

(22)Date of filing : **17.07.1990**

(72)Inventor : **MORIMOTO TAKESHI
HIRATSUKA KAZUYA**

(54) ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrical double layer capacitor in which a self-discharge is lowered sharply by a method wherein a fine porous polyolefin film is used as a separator, a polyether in which an electrolyte has been dissolved and which is a liquid at room temperature is used as an electrolyte and fine pores in the separator are impregnated with the electrolyte.

CONSTITUTION: It is preferable to use alkali metal salts, especially lithium salts, as the solute of an electrolyte from the viewpoint of an electric conductivity and a withstand voltage. As the solvent of the electrolyte, it is preferable to use a polyether compound whose molecular weight is low, e.g. a polyethylene oxide. As a separator, a fine porous polyolefin film which is provided with porosity by a stretching treatment or the like is used. From the viewpoint of holding and fixing the electrolyte, its average fine pore diameter is at $0.05\ \mu\text{m}$ or lower; from the viewpoint of an electric conductivity, its void ratio is at 50% or higher and a separator thickness is at $20\ \mu\text{m}$ or lower. The electrolyte is fixed when fine pores in the separator are impregnated with it. At an electrical double layer capacitor, the deterioration of its capacity is small when a voltage is applied, a change in its internal resistance is small, its reliability is excellent, its self-discharge is extremely small and its characteristic as a backup power supply is excellent.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-74405

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月9日

H 01 G 9/00

3 0 1

7924-5E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑯ 特 願 平2-187210

⑰ 出 願 平2(1990)7月17日

⑱ 発 明 者 森 本 剛 神奈川県横浜市港南区日限山3-20-25
⑱ 発 明 者 平 塚 和 也 神奈川県横浜市泉区弥生台72-7
⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑲ 出 願 人 エルナー株式会社 神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

イオン透過性のセパレータの両側に一對の分極性電極を対面させ、該分極性電極と電解液の界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを利用する電気二重層コンデンサにおいて、セパレータが微孔性ポリオレフィン膜であり、電解液が電解質を溶解した常温で液体のポリエーテルで、該電解液がセパレータの微細孔中に含浸されていることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電気二重層コンデンサに関するものである。

〔従来の技術〕

電気二重層コンデンサに用いる電解液として

は従来、過塩素酸、6フッ化リン酸、4フッ化ホウ酸またはトリフルオロメタンスルホン酸などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩またはテトラアルキルアンモニウム塩など電気化学的に安定な電解質を、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒に溶解したものが知られている(特開昭48-50255号、同49-68254号、同59-232409号、特公昭52-40025号などの公報)。

これらの電解液はポリオレフィン、ポリアクリロニトリルなどの合成繊維又はガラス繊維からなる不織布やマニラ麻、パルプからなる天然紙などの多孔性セパレータ中に含浸されて用いられている。

〔発明が解決しようとする課題〕

このような電解液を用いた従来の電気二重層コンデンサにおいては、一般にユニットセルの耐電圧は2.8V前後であり、主な用途であるメモリバックアップ電源として用いる際には5.5

Vの耐電圧が必要とされるので2セルを直列に積層した状態で製品化されていた。しかし、5.5 Vの電圧を長期間印加し続けると電解液の耐電圧に余裕がないため、2セル間の分配電圧に不均衡が生ずる場合があり、高電圧が印加されたセル中で電解液の溶媒の分解が起こるためコンデンサの容量が低下したり、ガスの発生によってセルケースが膨張するために内部抵抗が増大したり、さらには電解液がセルから漏れたりすることがあり、特に高温下での使用に際し、このような劣化現象が顕著にあらわれるという問題点があった。

また、従来の電気二重層コンデンサは、リチウム電池やニッケル／カドニウム電池に比べて自己放電が大きいため、負荷電流を流さない回路状態にて長期間放置するだけでもコンデンサ残存電圧がかなり低下してしまうので、長期間微小電流で放電するようなバックアップ用途には不適當であった。この主原因は、電極中の電荷を帯びた活性炭微粒子が電極から脱離し、電

化ホウ酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、6フッ化リン酸塩などを用いることができるが、電気伝導度、耐電圧の面からアルカリ金属塩類、特にリチウム塩類が好適に用いられる。

電解液の溶媒としては、低分子量のポリエーテル化合物、例えばポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド共重合体であり、平均分子量が100～500、好ましくは200～400のものが好適である。

本発明において用いられるセパレータは延伸・処理などによって多孔性を付与した微孔性のポリオレフィン膜であり、電解液の保持・固定化の面から平均細孔径が $0.05\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以下であって、かつ電気伝導度の面から空隙率は50%以上、好ましくは80%以上であって、セパレータ厚さは $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

電解液はセパレータ中の微細孔内に含浸する

気泳動によってセパレータ中を貫通して対極に接触し、電荷を失うためと考えられている。

〔課題を解決する為の手段〕

本発明はこのような従来技術の問題点を解決して、耐電圧が高く、電圧印加による性能劣化が少なくかつ自己放電が少ない電気二重層コンデンサを提供することを目的として種々研究、検討した結果なされたものであり、イオン透過性のセパレータの両側に一對の分極性電極を対面させ、該分極性電極と電解液の界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを利用する電気二重層コンデンサにおいて、セパレータが微孔性ポリオレフィン膜であり、電解液が電解質を溶解した常温で液体のポリエーテルで、該電解液がセパレータの微細孔中に含浸されていることを特徴とする電気二重層コンデンサを提供するものである。

本発明においては、電解液の溶質として、アルカリ、アルカリ土類金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムの過塩素酸塩、4フッ

ことによって固定化されるが、電解液中にセパレータを浸漬し、密閉圧力容器中で加熱、加圧処理することにより、含浸処理時間を短縮できる。

〔作用〕

本発明においては、電気化学的酸化あるいは還元に対して安定なポリエーテル系の電解液を用いることにより、コンデンサの耐電圧が高く、電圧印加による性能劣化を低減するとともに、従来用いられていたセパレータ厚みの1/10以下である $10\mu\text{m}$ 程度の極薄膜中の細孔内に電解液を封じ込めることにより、セパレータ間の電気抵抗は従来品とほぼ同等であって、かつ電極から離脱した帯電カーボン粒子の電気泳動が上記微孔性セパレータ内によって阻止されるため、コンデンサの自己放電を大幅に低下させることができるものである。

〔実施例〕

次に、実施例および比較例を図面に基づいて具体的に説明する。

本発明の実施例および比較例に共通のものとして第1図に示すようなコイン型電気二重層コンデンサのユニットセル（直径18.4mm、厚み2.0mm）を次のようにして作製した。まず、活性炭粉末（比表面積2000 m^2/g ）に10重量%のポリテトラフルオロエチレンを添加して湿式混練によってシート化した。このようにして得られたシートを円板状に打ち抜いて分極性電極1および2（直径12mm、厚み0.7mm）とし、この分極性電極1、2をステンレス鋼製のキャップ4およびステンレス鋼製の缶5からなる外装容器中に導電性密着剤にて固定化した後、真空加熱乾燥により電極中の水分を除去した。

次に、ユニットセル中に所定の電解液を注入して分極性電極1、2に電解液を十分に含浸させた後、同じ電解液を含浸させた所定のセパレータ3を分極性電極1、2の間に配置し、ポリプロピレン製バックリング6を介してキャップ4および缶5の端部をかしめて封口し一体化した。

前述のようにして作製した電気二重層コンデンサのユニットセルを使用し、第1表に示すような種々の電解液を電極中に含浸させ、かつ第1表に示すような種々のセパレータを用いた各セルについて、2.8Vの電圧を印加したときの初期容量および内部抵抗を測定した後、引き続いてこのセルに2.8Vの電圧を印加しながら85℃で1000時間貯蔵した後の容量および内部抵抗を測定し、初期容量からの容量劣化率(%)を算出した。これらの測定結果を第1表に示す。

また、自己放電特性を評価するために、上記コインセルを2.8V定電圧で1時間充電した後、開路状態で室温で保存し、残存電圧の経時変化を調べた。10時間後の残存電圧を第1表に示した。

第1表

例	No.	セパレータ材料				電 解 液			セパレータ中への 電解液含浸方法	コンデンサ特性					
		材 質	平 均 細孔径 (μm)	空隙率 (%)	厚 さ (μm)	溶 媒		溶質及び 濃 度 (wt%)		初期特性		2.8V, 70℃, 1800hr 印加後			自己放電特性 2.8V印加後閉路状態で 100hrの残存電圧
						種 類	平均分子量			容量 (F)	内部抵抗 (Ω)	容量 (F)	容量劣化 率(%)	内部抵抗 (Ω)	
実 施 例	1	ポリエチレン 延伸フィルム	0.01	85	10	ポリエチレングリコール ジメチルエーテル	260	LiClO ₄ 15	電解液中へ ディップし、100℃、 10atmos 1hr保持	2.10	5.9	1.96	6.7	6.5	2.63
	2	ポリエチレン 延伸フィルム	0.01	85	10	ポリカレングリコール モノエーテル	350	LiClO ₄ 15	電解液中へ ディップし、100℃、 10atmos 1hr保持	2.11	6.7	1.96	7.1	7.9	2.62
	3	ポリエチレン 延伸フィルム	0.01	85	10	ポリエチレングリコール ジメチルエーテル	260	LiCF ₃ SO ₃ 15	電解液中へ ディップし、100℃、 10atmos 1hr保持	2.13	6.3	1.98	7.0	8.8	2.65
	4	ポリエチレン 延伸フィルム	0.01	85	5	ポリエチレングリコール ジメチルエーテル	260	LiClO ₄ 15	電解液中へ ディップし、100℃、 10atmos 1hr保持	2.08	4.8	1.92	7.7	5.7	2.61
	5	ポリカレン 延伸フィルム	0.02	80	10	ポリエチレングリコール ジメチルエーテル	260	LiClO ₄ 15	電解液中へ ディップし、100℃、 10atmos 1hr保持	2.08	4.3	1.97	5.3	5.3	2.63
比 較 例	1	ポリカレン 繊維不織布	8	70	150	カレンカーボレート	—	LiClO ₄ 15	電解液中で常温、 常圧、ディップ	2.11	4.5	1.61	23.7	15.8	2.05
	2	ポリスルホン 繊維不織布	15	80	100	カレンカーボレート	—	LiCF ₃ SO ₃ 15	電解液中で常温、 常圧、ディップ	2.11	4.1	1.43	32.5	19.6	1.90

【効果】

以上説明したように、本発明なる電気二重層コンデンサは、電圧印加による容量劣化が少なくまた内部抵抗の変化も少なく信頼性に優れ、かつ自己放電が極めて小さくバックアップ電源として優れた特定を有していることがわかる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による電気二重層コンデンサの一実施態様を示す部分断面図である。

- 1、2・・・分極性電極、
- 3・・・セパレータ、
- 4・・・キャップ、
- 5・・・缶、
- 6・・・パッキング。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮
代理人 安 西 篤 夫

第 1 図

